

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-334702  
 (43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.CI. H01M 4/86  
 H01M 4/88  
 H01M 8/10

(21)Application number : 2001-137476  
 (22)Date of filing : 08.05.2001

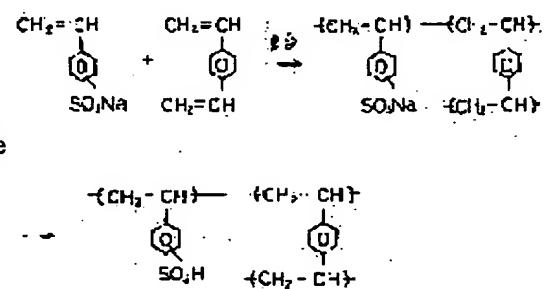
(71)Applicant : AISIN SEIKI CO LTD  
 (72)Inventor : KATO MITSUAKI

**(54) GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode for solid polymer electrolyte membrane type fuel cells capable of enhancing the characteristics of the electrode by securing continuous proton conduction paths while securing more triphasic interfaces serving as electrode reaction sites, and resultantly capable of economically enhancing the output performance of a fuel cell incorporating this electrode.

**SOLUTION:** This gas diffusion electrode equipped with catalyst layers for sandwiching between them a solid polymer electrolyte membrane of the solid polymer electrolyte membrane type fuel cell is characterized in that the catalyst layers contain a compound made by introducing a proton-conductive functional group into a hydrocarbon resin.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed in the gas diffusion electrode equipped with the catalyst bed which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell.

[Claim 2] The manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by consisting of a process which mixes and distributes the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed in the manufacture approach of the gas diffusion electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell, and a process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification.

[Claim 3] The manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by consisting of the process which sets to the manufacture approach of the electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell; and mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, a process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, and a process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule.

[Claim 4] Said proton conductivity functional group is the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by being chosen from the acid radical which consists of a sulfonic acid, a carboxylic acid, phosphonic acid, and phosphoric acid, and its manufacture approach.

[Claim 5] Said hydrocarbon system resin Polystyrene, ABS plastics, SB resin, an AS resin, AES resin, a styrene divinylbenzene copolymer, a polycarbonate, Polyethylene terephthalate, polyarylate, polysulfone, polyether sulphone, A polyphenylene sulfide, polyamidoimide, a polyamide, polyimide, The gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by being polymers which consist of carbon and hydrogen at least, such as a polyether, a polyether ketone, a polyether ether ketone, and polybenzimidazole, and its manufacture approach.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to cope with the environment and resource problem in earth scales, such as CO<sub>2</sub> effluent control for an air pollution control, and a petroleum-resources exhaustion, conventionally, it is clean and energy density is high, as for the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which the charging time makes unnecessary, it is most brought into the limelight, and researches and developments are furthered at a quick pace in each country in the world including Japan.

[0003] A polymer electrolyte fuel cell is equipment which acquires the electromotive force produced in that case by being characterized by having the solid-state polyelectrolyte film of proton conductivity as the component part, and making fuel gas and oxidation gas, such as hydrogen, react electrochemically.

[0004] The electrode reaction at the time of hydrogen gas being used for a fuel cell as fuel gas, and oxygen being used for it as oxidation gas is 2H<sub>2</sub> ->4H<sup>+</sup>+4e<sup>-</sup> at an anode pole side. Reaction formula The proton which the reaction which becomes one occurred and was generated passes along the inside of a solid-electrolyte membrane, and is 4H<sup>+</sup>+O<sub>2</sub>+4e<sup>-</sup>->2H<sub>2</sub>O in a cathode pole. Reaction formula The reaction which becomes two occurs and electromotive force arises among two poles.

[0005] By the way, at the present stage, some technical problems which must be conquered are still left behind to utilization of a fuel cell.

[0006] The presentation of a current electrode catalyst bed becomes carbon black from the ingredient and perfluorocarbon-sulfonic-acid system proton conductivity ingredient which supported the platinum which is a catalyst, the catalyst presentation which kneaded these is applied to base materials, such as carbon paper, and the gas diffusion electrode is formed as shown in a U.S. Pat. No. 4876115 number official report or JP,3-208260,A.

[0007] Being formed from the gas diffusion electrode which made the catalyst bed mixture of the styrene divinylbenzene sulfonic acid type resin which is the solid-state polyelectrolyte film at moreover, addition and the electrode characteristic of the ion-exchange resin to electrochemistry, 53, No.10, and the oxygen pole joined to a p812-817(1985) "solid-state polyelectrolyte (Nafion)", and the carbon powder which supported the catalyst metal, the styrene divinylbenzene sulfonic-acid-type-resin powder which is a proton conductor and a polystyrene binder is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in a U.S. Pat. No. 4876115 number official report or JP,3-208260,A, if it must be made for the proton conductivity ingredient in the gas diffusion electrode of a fuel cell not to have to melt into water and there are many functional groups of proton conductivity, it will become water solubility, therefore since a perfluorocarbon-sulfonic-acid system proton conductivity ingredient cannot enlarge ion exchange capacity, the migration of a proton to an electrolyte membrane becomes rate-limiting, and it cannot take out sufficient current.

[0009] moreover , although ion exchange capacity can be make larger than a perfluorocarbon sulfonic acid system proton conductivity ingredient about electrochemistry , 53 , No.10 , and p812-817 (1985) , since a proton conductor be a powder , the poor contact of a powder particle arise by the defect of a powder particle etc. , the function cannot fully demonstrate , but so it become rate-limiting move [ of a proton ] it , even a solid-state polyelectrolyte film do not reach and a proton cannot take out sufficient current .

[0010] thus, the proton generated in the three-phase zone on a catalyst (a hydrogen gas phase, a catalyst

phase, conductive matter phase) since ion exchange capacity of a Prior art was not large in the proton conductor in a catalyst bed being a powder configuration -- up to the solid-state polyelectrolyte film -- proton conduction -- moving in the inside of the body becomes rate-limiting, consequently sufficient current cannot be taken out. Therefore, in order to raise the output engine performance of a fuel cell, it is necessary to raise the property of this proton conductor.

[0011] Although the platinum catalyst and the perfluorocarbon-sulfonic-acid system proton conduction ingredient are used for the catalyst bed of this basic presentation and it has become the factor of high cost, as for the platinum catalyst, the possibility of low-cost-izing with the technique of recycle and amount[ of low / used ]-izing is left behind.

[0012] however, perfluorocarbon-sulfonic-acid resin with a very expensive proton conduction ingredient -- base -- this is solution-ized in a raw material and it is manufactured. It is an ingredient expensive as much as platinum, and that cost is used as an ingredient of each development manufacturer company mainstream of a fuel cell stack and a gas diffusion electrode current [ many ], and low-cost-izing of a fuel cell is difficult for it as [ this ]. Therefore, a proton conductor needs to be low-cost-ized.

[0013] this invention offers the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells and fuel cell which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode, and can raise it in order to secure a continuous proton tract, securing more three-phase zones which are what solved the above-mentioned technical problem, and are electrode reaction sites.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Invention of claim 1 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem is a gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed in the gas diffusion electrode equipped with the catalyst bed which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell.

[0015] it is possible to offer the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode, and can raise it by invention of claim 1 since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites.

[0016] Invention of claim 2 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem be the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterize by to consist of a process which mix and distribute the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed , and a process which carry out the polymerization of this monomer and carry out macromolecule quantification in the manufacture approach of the gas diffusion electrode which pinch the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell .

[0017] it is possible to offer the manufacture approach of the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode, and can raise it by invention of claim 2 since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites.

[0018] Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.

[0019] Invention of claim 3 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem sets to the manufacture approach of the electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane-type fuel cell, and is the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane-type fuel cells which consists of the process which mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, a process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, and a process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule.

[0020] Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.

[0021] Invention of claim 4 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem is the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by choosing said proton conductivity functional group from the acid radical which consists of a sulfonic acid, a carboxylic acid, phosphonic acid, and phosphoric acid, and its manufacture approach.

[0022] By invention of claim 4, the effectiveness of making proton conductivity discover can be offered.  
[0023] Invention of claim 5 made in order to solve the above-mentioned technical technical problem Said hydrocarbon system resin Polystyrene, ABS plastics, SB resin, an AS resin, AES resin, a styrene divinylbenzene copolymer, a polycarbonate, Polyethylene terephthalate, polyarylate, polysulfone, polyether sulphone, A polyphenylene sulfide, polyamidoimide, a polyamide, polyimide, They are the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells according to claim 1 to 3 characterized by being polymers which consist of carbon and hydrogen at least, such as a polyether, a polyether ketone, a polyether ether ketone, and polybenzimidazole, and its manufacture approach.

[0024] The effectiveness that a polymer can be made from a monomer and a proton conductivity functional group can be introduced by invention of claim 5 can be offered.

[0025]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained with reference to a drawing.

[0026] After this invention mixes and distributes the monomer of the compound which introduced the proton conductivity functional group into the hydrocarbon system resin which is a proton conductor at a catalyst bed , its property of an electrode improves by carry out the polymerization of the monomer , carry out macromolecule quantification and produce in the catalyst bed of the gas diffusion electrode for polymer electrolyte fuel cells which consists of polytetrafluoroethylene which is a repellent a catalyst support carbon particle , proton conductivity material , or if needed in order to secure a continuous proton tract , secure more three-phase zones which are electrode reaction sites . it is invention which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode as a result, and can raise it.

[0027] This gas diffusion electrode is a gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed.

[0028] In the manufacture approach of the gas diffusion electrode which pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell, the manufacture approach of the manufacture approach of the gas diffusion electrode is carried out from the process which mixes and distributes the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed, and the process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification.

[0029] Moreover, as other manufacture approaches, the manufacture approach is carried out from the process which mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, the process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, and the process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule.

[0030] Here, the acid radical which consists of that of a sulfonic acid, a carboxylic acid, phosphonic acid, and phosphoric acid is introduced as a proton conductivity functional group.. Among these, it is desirable to make a sulfonic group into an indispensable functional group. because, as hydrocarbon system resin used for the proton conductor which is because it has the effectiveness of the dissociation constant of a proton being high and having high proton conductivity Polystyrene, ABS plastics, SB resin, an AS resin, AES resin, a styrene divinylbenzene copolymer, A polycarbonate, polyethylene terephthalate, polyarylate, Polymers, such as polysulfone, polyether sulphone, a polyphenylene sulfide, polyamidoimide, a polyamide, polyimide, a polyether, a polyether ketone, a polyether ether ketone, and polybenzimidazole, are mentioned.

[0031] There is especially no limit in the approach of introducing this functional group into hydrocarbon system resin. It is better to compound the resin which introduces a functional group and has a functional group, after carrying out the polymerization of the monomer and making it macromolecule resin like the reaction formula of drawing 4 , but to compound the macromolecule resin which has a functional group by carrying out a polymerization like [ it is desirable and ] the reaction formula of drawing 3 , after introducing a functional group into a resin monomer.

[0032] The reason is that it is easier to introduce into a monomer rather than it introduces a functional group into a polymer.

[0033] There is especially no limit about the approach of making this proton conductor forming into a catalyst bed. After mixing and distributing a resin monomer in catalyst bed components, such as a catalyst support carbon particle, and coating a resin monomer on the catalyst bed which the catalyst bed was formed, and carried out the polymerization of the monomer, carried out giant-molecule quantification or was formed, the polymerization of the monomer may be carried out and giant-molecule quantification may be carried out.

[0034] (Example 1) As shown in drawing 1 (a), the dispersion undiluted solution (Daikin Industries, LTD.,

POLYFLOND1 grade) whose poly TERORA fluoro ethylene (PTFE) particle content concentration is 60% was diluted with water so that PTFE concentration might become 15% of the weight. Carbon paper CP with a thickness of 180 micrometers (the Toray Industries, Inc. make, TGP-060) was dipped into this solution. [0035] Then, the above-mentioned carbon paper CP was picked out from the solution, in 80-degree-C atmospheric air, after desiccation ( drawing 1 (b) ), it held for 390 degree-Cx 60 minutes, PTFE was sintered ( drawing 1 (c) ), and the carbon paper given a water-repellent finish was obtained ( drawing 1 R> 1 (d) ). [0036] As shown in drawing 2 , platinum concentration carried out homogeneity distribution of the platinum support carbon (product [ made from Johnson MASSEI ], HISPEC4000) 15g which is 40 % of the weight into methanol 115g and 115g of water.

[0037] Subsequently, 10g [ of sodium styrenesulfonate ] and divinylbenzene (DVB) 1g and azobisisobutyronitril (ABIN) 0.1g were added into this solution, it mixed and distributed, and the catalyst paste was obtained ( drawing 2 ). In addition, the above-mentioned reaction formula is expressed with the reaction shown in drawing 3 .

[0038] The catalyst bed was formed so that the amount of platinum support might become 0.2 mg/cm<sup>2</sup> to water-repellent-finish carbon paper with a doctor blade method about this catalyst paste. Then, after the air dried, it held for 80 degree-Cx 8 hours, and the polymerization of the monomer was carried out. Next, after washing several times with water, it dipped in the sulfuric-acid water solution of 0.5 mol/l, the sulfonic group was exchanged for H mold, and the gas diffusion electrode was obtained ( drawing 1 (e) ).

[0039] The polyelectrolyte film compounded and obtained by the approach of the following [ this gas diffusion electrode ] was inserted, 8 MPa, the heat press was carried out for 5 minutes, and 150 degrees C of membrane electrode zygotes were produced.

[0040] After irradiating the gamma ray of 20kG(ies) in nitrogen and under ordinary temperature at the Pori (ethylene tetrafluoroethylene) film of 50 micrometers of thickness, the graft of the styrene chain was carried out to Pori (ethylene tetrafluoroethylene) by dipping a film at 60 degrees C into the mixed solution of styrene monomer:divinylbenzene:xylene =95:5:30 (volume section) for 2 hours. 50 degrees C was dipped after drying a film for 1 hour during mixing of the chlorosulfonic acid 30 volume section and the 1 and 2-dichloroethane 100 volume section. The film after desiccation was washed by 90-degree C new deionized water for 2 hours. The chemical formula (polystyrene sulfonate graft-Pori (ethylene-TETORO fluoro ethylene)) of the film is shown in drawing 7 .

[0041] Next, this membrane electrode zygote was attached to the fuel cell single cel, and generation-of-electrical-energy evaluation was carried out. Evaluation conditions used air as the cel temperature of 75 degrees C, and oxidizer gas, and used pure hydrogen as fuel gas, and these utilization factors supplied both gas pressure by 0.25MPa(s) 40% and 80% respectively. Under the present circumstances, in oxidizer gas, the steam of 0.22 was supplied and humidified by the mole ratio to hydrogen capacity at 0.04 and fuel gas to the air content by the mole ratio. The evaluation result is shown in drawing 5 R> 5 .

[0042] (Example 2) The catalyst bed was formed so that it might become the amount of platinum of an example 1 and the amount same by the same approach at the same water-repellent-finish carbon paper as an example 1 about the catalyst paste which carried out homogeneity distribution of the same platinum support carbon 15g as an example 1 into isopropyl alcohol 115g and 115g of water.

[0043] Then, spreading and desiccation were repeated in several steps on the catalyst bed front face in which the solution which added 10g [ of sodium styrenesulfonate ] and divinylbenzene 1g and azobisisobutyronitril 0.1g into methanol 100g, and was mixed and distributed was formed on water-repellent-finish carbon paper. Then, it held for 80 degree-Cx 8 hours, the polymerization of the monomer was carried out, and the gas diffusion electrode was obtained.

[0044] The membrane electrode zygote was produced on the same conditions as an example 1, and generation-of-electrical-energy evaluation of the same electrolyte membrane as an example 1 and the above-mentioned electrode was carried out on the same evaluation conditions as an example 1. The evaluation result is shown in drawing 5 .

[0045] (Example of a comparison) Homogeneity distribution of the same platinum support carbon 15g as an example 1 and the 180g (the Asahi Chemical Co., Ltd. make, SS-1080) of 5% of the weight of the ion-exchange-resin solutions was carried out into isopropyl alcohol 24g and 24g of water, and the catalyst paste was obtained. The catalyst bed was formed in the same water-repellent-finish carbon paper as an example 1 so that it might become the amount of platinum of an example 1 and the amount same by the same approach, and the gas diffusion electrode was obtained. In addition, the chemical formula of the above-mentioned ion exchange resin consists of a chemical formula shown in drawing 6 .

[0046] Nafion112 (product made from Du Pont) was used for the macromolecule electrolysis film, 2 MPa,

the heat press was carried out for 5 minutes, the membrane electrode zygote was produced, and 120 degrees C carried out generation-of-electrical-energy evaluation on the same evaluation conditions as an example 1. The evaluation result is shown in drawing 5.

[0047] drawing 5 is a graph showing the relation between output voltage and current density, and is understood from this graph -- as -- an example 1 and an example 2 -- in all, as compared with the example of a comparison, output voltage is high. it is thought that this reason boils markedly the output engine performance of the fuel cell which it can improve, consequently is low cost and combined the property of an electrode with this electrode in order to secure a continuous proton tract, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites, and raises it.

[0048]

[Effect of the Invention] In the gas diffusion electrode equipped with the catalyst bed to which invention of the 1st of this invention pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell Since it is the gas diffusion electrode characterized by containing the compound which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin in said catalyst bed Since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites, the property of an electrode can be improved. By consequently, low cost it is possible to offer the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode, and can raise it.

[0049] In the manufacture approach of a gas diffusion electrode that furthermore invention of the 2nd of this invention pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell The process which mixes and distributes the monomer which introduced the proton conductivity functional group into hydrocarbon system resin at a catalyst bed, Since it is the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by carrying out the polymerization of this monomer and consisting of a process which carries out macromolecule quantification Since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites, the property of an electrode can be improved. By consequently, low cost it is possible to offer the manufacture approach of the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode, and can raise it. Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.

[0050] In the manufacture approach of an electrode that furthermore invention of the 3rd of this invention pinches the solid-state polyelectrolyte film of a solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cell The process which mixes and distributes the monomer of hydrocarbon system resin at a catalyst bed, and the process which carries out the polymerization of this monomer and carries out macromolecule quantification, Since it is the manufacture approach of the gas diffusion electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells characterized by consisting of a process to which a proton conductivity functional group is introduced into said macromolecule Since a continuous proton tract is secured, securing more three-phase zones which are electrode reaction sites like the 2nd above-mentioned invention, the property of an electrode can be improved. By consequently, low cost it is possible to offer the manufacture approach of the electrode for solid-state polyelectrolyte membrane type fuel cells which can boil markedly the output engine performance of the fuel cell combined with this electrode, and can raise it. Moreover, this manufacture approach is liquefied, and since it has solidified after mixing and distributing at a catalyst bed, it has the advantage that a continuous proton tract can be formed.

---

[Translation done.]

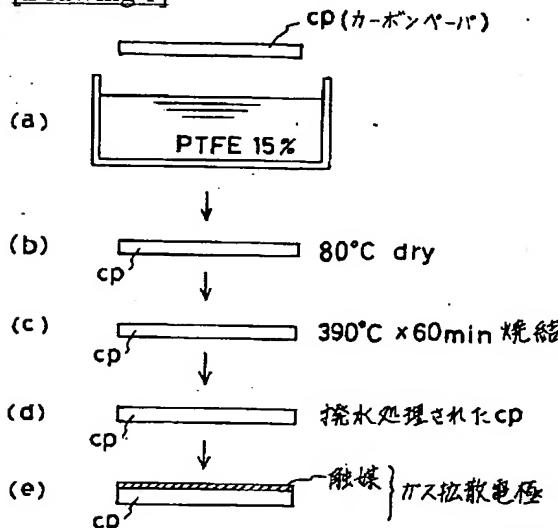
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

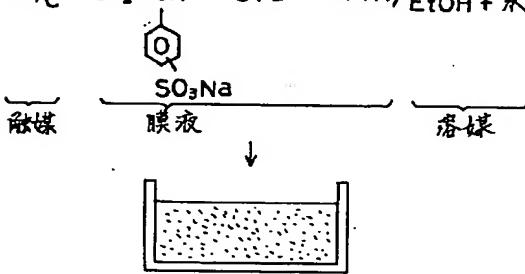
## DRAWINGS

## [Drawing 1]

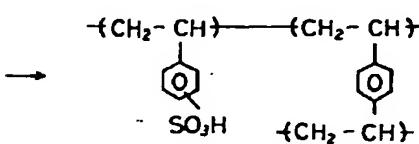
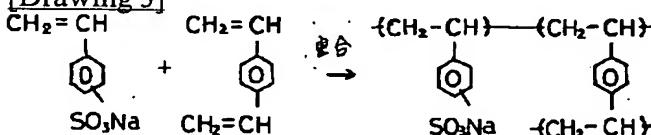


## [Drawing 2]

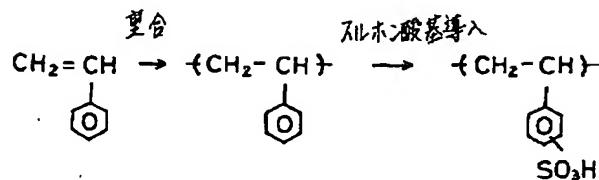
Pt/C +  $\text{CH}_2=\text{CH}$  + DVB + ABIN / EtOH + 水



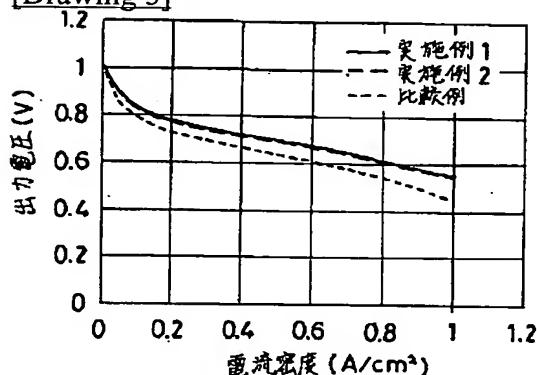
## [Drawing 3]



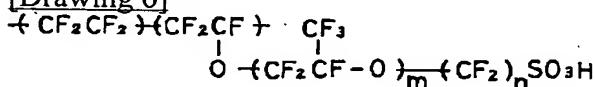
## [Drawing 4]



### [Drawing 5]

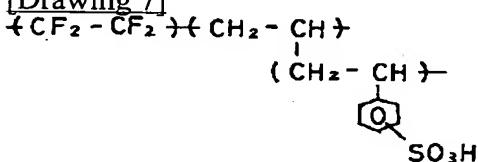


### [Drawing 6]



$$\begin{aligned}m &= 0 \text{ or } 1 \\n &= 2 \sim 5 \\x &= 15 \sim 14\end{aligned}$$

### [Drawing 7]



[Translation done.]



【0010】このように、従来の技術は、触媒層中のプロトン伝導体が粉末状であったり、イオン交換容積が大きくなるために、触媒上の三相界面（水素ガス相、触媒相、伝導性物質相）で発生したプロトン伝導体を構成する構造を確保するためコストで、この電池と組み合った燃料電池の出力性能を格段に向上させることが出来ない。よって、燃科電池の出力性能を向上させるには、このプロトン伝導体の特性を向上させる必要がある。

【0011】この基本構成の触媒層には白金触媒、バーフルオルボンスルボン酸系プロトン伝導体が使用されおり、高コストの要因には、固体高分子電解質電池とガス拡散電極の組合せである。

【0012】しかししながら、プロトン伝導体は、極めて高価なバーフルオロカーボンスルボン酸系触媒層に、これを省略して製造されている。そのコストは白金並みに高価な材料であり、現在、多くの燃料電池システム及びガス拡散電極の開発メーカー各社主流の材料として使用され、このままでは、燃料電池のコスト化が困難である。従って、プロトン伝導体の低成本化が必要である。

【0013】本発明は、上記課題を解決したもので、電極反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導体を確保するため電池の特性が向上することができる、その結果、低コストで、この電池と組み合った固体高分子電解質電池用触媒層及び燃料電池を提供するものである。

【0014】課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、電池と組み合った固体高分子電解質電池の固体高分子電解質膜を導入する触媒層にプロトン伝導体を構成するため触媒層に含有したこととを特徴とするガス拡散電極である。

【0015】請求項1の発明により、電極反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導体を確保するため電池の特性が向上することができる、その結果、低コストで、この電池と組み合った固体高分子電解質電池用触媒層及び燃料電池を提供することができる。

【0016】上記技術的課題を解決するために、固体高分子電解質膜を構成するガス拡散電極の固体高分子電解質膜にプロトン伝導体を組み合った固体高分子電解質膜を導入する触媒層に含有することとを特徴とするガス拡散電極である。

【0017】請求項1の発明により、電極反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導体を確保するため電池の特性が向上することができる、その結果、低コストで、この電池と組み合った固体高分子電解質電池用触媒層及び燃料電池の固体高分子電解質膜を構成するガス拡散電極の固体高分子電解質膜にプロトン伝導体を導入する。

【0018】また、この製造方法は液状で触媒層に混合・分散したのち、固液化している為、通常的なプロトン伝導路を形成することができるという利点がある。

【0019】上記技術的課題を解決するためにされた請求項3の発明は、固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を構成する電池と組み合った固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を構成する電池と、前記工程と、該モードを触媒層に混合・分散したのち、固体高分子電解質膜を導入する工程と、前記工程と、該モードを触媒層に混合・分散する工程と、該モードを触媒層に混合・分散する工程と、該モードを触媒層に混合・分散する工程と、該モードを触媒層に混合・分散する工程から構成される。

【0020】また他の製造方法として、炭化水素系樹脂のモードを触媒層に混合・分散する工程と、該モードを混合・分散する工程と、該モードを混合・分散する工程と、前記高分子にプロトン伝導性官能基を導入したモードを触媒層に混合・分散する工程とからなる工程から構成される。

【0021】ここで、この製造方法は液状で触媒層に混合・分散したのち、固液化している為、通常的なプロトン伝導路を形成することができるという利点がある。

【0022】上記技術的課題を解決するためにされた請求項4の発明は、前記プロトン伝導性官能基は、スルホン酸、カルボン酸、ホスボン酸、磷酸からなる酸基からなる酸基を導入する。このうちスルホン酸基を類似官能基とする事が好ましい。なぜならばプロトンの解離定数が高く、高いプロトン伝導性を有するという効果があるからである。

【0023】本発明は、前記プロトン伝導性官能基として、スルホン酸、カルボン酸、ホスボン酸、磷酸からなる酸基を導入する。このうちスルホン酸基を類似官能基とする事が好ましい。なぜならばプロトンの解離定数が高く、高いプロトン伝導性を有するという効果があるからである。

【0024】請求項4の発明により、プロトン伝導性を発現させたという効果を提供できる。

【0025】請求項5の発明は、前記炭化水素系樹脂は、ポリスチレンジビニルベンゼン共重合体、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンズミダゾール等の重合体が挙げられる。

【0026】請求項6の発明は、図4の化学反応式のように、モノマーを重合して高分子樹脂にしたのち官能基を導入して官能基を有する樹脂を合成してもよいが、好ましくは、図3の化学反応式のように、樹脂モノマーに官能基を導入した後、重合することによって官能基を有する高分子樹脂を合成した方がよい。

【0027】その理由は、重合体に官能基を導入するよりもモノマーに導入する方が、容易であるからである。

【0028】このプロトン伝導体を触媒層中に形成させる方法について特に制限はない。樹脂モノマーを触媒層に組み合った触媒層はセレニウム75℃、酸化鉄ガスとして空気、燃料ガスとして純水素を用い、これらの利用率が各々4.0%、8.0%、ガス圧と共にガスが形成された触媒層上に樹脂モノマーをコーティング方法である。

【0029】請求項5の発明により、モノマーから重合するガス拡散電極は、炭化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入した化合物のモノマーを触媒層に混合・分散した後、そのモノマーを重合し高分子量化することで、電池反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導路を確保するため電池の特性が向上する。その結果、低コストで、この電池と組み合った燃料電池の出力性能を格段に向上させることが可能である。

【0030】また、このガス拡散電極は、炭化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入した化合物のモノマーを触媒層に混合・分散した後、そのモノマーを重合し高分子量化することで、電池反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導路を確保するため電池の特性が向上する。その結果、低コストで、この電池と組み合った燃料電池の出力性能を格段に向上させることができる発明である。

【0031】請求項6の発明は、固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を構成する電池と組み合った固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を構成する電池と、前記工程と、該モードを触媒層に混合・分散したのち、固体高分子電解質膜を導入する工程とからなる工程から構成される。

【0032】請求項7の発明は、前記ガス拡散電極は、炭化水素系樹脂に混合・分散する工程と、該モードを混合・分散する工程と、該モードを混合・分散する工程と、前記高分子にプロト

ロトン伝導性官能基を導入したモードを触媒層に混合・分散する工程と、該モードを触媒層に混合・分散する工程とからなる工程から構成される。

【0033】請求項8の発明は、固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を構成する電池と組み合った固体高分子電解質膜型燃料電池の固体高分子電解質膜を構成する電池と、前記工程と、該モードを触媒層に混合・分散したのち、固体高分子電解質膜を導入する工程とからなる工程から構成される。

【0034】(実施例) 図1 (a) に示すように、ポリエーテルオロエチレン(PTFE)粒子含む樹脂層が60%のディスバージョン液(ダイキン工業株式会社製、POLYFLOND1グレード)をPTFE温度が15℃の導管路を確保するため触媒層が向かう。モードを組み合った触媒層を構成するガス拡散電極は、炭化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入した後、そのモノマーを重合し高分子量化することで、電池反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導路を確保するため電池の特性が向上する。その結果この電池と組み合った燃料電池の出力性能を格段に向上させることができる発明である。

【0035】(実施例) 図1 (b) に示すように、ポリエーテルオロエチレン(PTFE)粒子含む樹脂層が60%のディスバージョン液(ダイキン工業株式会社製、T-804のガーボンベーパーCP(東レ株式会社製、T-GP-060)を覆した。

【0036】(実施例) 図1 (c) に示すように、ポリエーテルオロエチレン(PTFE)粒子含む樹脂層から取り出し、80℃大気中で乾燥後(図1 (b))、3.90℃×60分保持しPTFEを乾燥し(図1 (c))、樹脂処理されたガーボンベーパーを得た(図1 (d))。

【0037】このガス拡散電極は、炭化水素系樹脂にプロトン伝導性官能基を導入した後、そのモノマーを重合し高分子量化することで、電池反応サイトである三相界面をより多く確保しつつ燃科的なプロトン伝導路を確保するため電池の特性が向上する。

【0038】(実施例) 図2に示すように、白金温度が4.0重量%の白金持カーボン(ジョンソンマッソイ社製、H15PEC4000)1.5gをメタノール115g、水115g中に均一分散した。

【0039】(実施例) 図3に示す反応で表される。

【0040】(実施例) 図4に示すように、白金温度が4.0重量%の白金持カーボン(ジョンソンマッソイ社製、H15PEC4000)1.5gをメタノール115g、水115g中に均一分散した。

【0041】(実施例) 図5に示す反応で表される。

【0042】(実施例) 図6に示す反応で表される。

【0043】(実施例) 図7に示す。

【0044】(実施例) 図8に示す反応で表される。

【0045】(実施例) 図9に示す反応で表される。

【0046】(実施例) 図10に示す反応で表される。

【0047】(実施例) 図11に示す反応で表される。

【0048】(実施例) 図12に示す反応で表される。

【0049】(実施例) 図13に示す反応で表される。

【0050】(実施例) 図14に示す反応で表される。

【0051】(実施例) 図15に示す反応で表される。

【0052】(実施例) 図16に示す反応で表される。

【0053】(実施例) 図17に示す反応で表される。

【0054】(実施例) 図18に示す反応で表される。

【0055】(実施例) 図19に示す反応で表される。

【0056】(実施例) 図20に示す反応で表される。

【0057】(実施例) 図21に示す反応で表される。

【0058】(実施例) 図22に示す反応で表される。

【0059】(実施例) 図23に示す反応で表される。

【0060】(実施例) 図24に示す反応で表される。

【0061】(実施例) 図25に示す反応で表される。

【0062】(実施例) 図26に示す反応で表される。

【0063】(実施例) 図27に示す反応で表される。

【0064】(実施例) 図28に示す反応で表される。

【0065】(実施例) 図29に示す反応で表される。

【0066】(実施例) 図30に示す反応で表される。

【0067】(実施例) 図31に示す反応で表される。

【0068】(実施例) 図32に示す反応で表される。

【0069】(実施例) 図33に示す反応で表される。

【0070】(実施例) 図34に示す反応で表される。

【0071】(実施例) 図35に示す反応で表される。

【0072】(実施例) 図36に示す反応で表される。

【0073】(実施例) 図37に示す反応で表される。

【0074】(実施例) 図38に示す反応で表される。

【0075】(実施例) 図39に示す反応で表される。

【0076】(実施例) 図40に示す反応で表される。

【0077】(実施例) 図41に示す反応で表される。

【0078】(実施例) 図42に示す反応で表される。

【0079】(実施例) 図43に示す反応で表される。

【0080】(実施例) 図44に示す反応で表される。

【0081】(実施例) 図45に示す反応で表される。

【0082】(実施例) 図46に示す反応で表される。

【0083】(実施例) 図47に示す反応で表される。

【0084】(実施例) 図48に示す反応で表される。

【0085】(実施例) 図49に示す反応で表される。

【0086】(実施例) 図50に示す反応で表される。

【0087】(実施例) 図51に示す反応で表される。

【0088】(実施例) 図52に示す反応で表される。

【0089】(実施例) 図53に示す反応で表される。

【0090】(実施例) 図54に示す反応で表される。

【0091】(実施例) 図55に示す反応で表される。

【0092】(実施例) 図56に示す反応で表される。

【0093】(実施例) 図57に示す反応で表される。

【0094】(実施例) 図58に示す反応で表される。

【0095】(実施例) 図59に示す反応で表される。

【0096】(実施例) 図60に示す反応で表される。

【0097】(実施例) 図61に示す反応で表される。

【0098】(実施例) 図62に示す反応で表される。

【0099】(実施例) 図63に示す反応で表される。

【0100】(実施例) 図64に示す反応で表される。

【0101】(実施例) 図65に示す反応で表される。

【0102】(実施例) 図66に示す反応で表される。

【0103】(実施例) 図67に示す反応で表される。

【0104】(実施例) 図68に示す反応で表される。

【0105】(実施例) 図69に示す反応で表される。

【0106】(実施例) 図70に示す反応で表される。

【0107】(実施例) 図71に示す反応で表される。

【0108】(実施例) 図72に示す反応で表される。

【0109】(実施例) 図73に示す反応で表される。

【0110】(実施例) 図74に示す反応で表される。

【0111】(実施例) 図75に示す反応で表される。

【0112】(実施例) 図76に示す反応で表される。

【0113】(実施例) 図77に示す反応で表される。

【0114】(実施例) 図78に示す反応で表される。

【0115】(実施例) 図79に示す反応で表される。

【0116】(実施例) 図80に示す反応で表される。

【0117】(実施例) 図81に示す反応で表される。

【0118】(実施例) 図82に示す反応で表される。

【0119】(実施例) 図83に示す反応で表される。

【0120】(実施例) 図84に示す反応で表される。

【0121】(実施例) 図85に示す反応で表される。

【0122】(実施例) 図86に示す反応で表される。

【0123】(実施例) 図87に示す反応で表される。

【0124】(実施例) 図88に示す反応で表される。

【0125】(実施例) 図89に示す反応で表される。

【0126】(実施例) 図90に示す反応で表される。

【0127】(実施例) 図91に示す反応で表される。

【0128】(実施例) 図92に示す反応で表される。

【0129】(実施例) 図93に示す反応で表される。

【0130】(実施例) 図94に示す反応で表される。

【0131】(実施例) 図95に示す反応で表される。

【0132】(実施例) 図96に示す反応で表される。

【0133】(実施例) 図97に示す反応で表される。

【0134】(実施例) 図98に示す反応で表される。

【0135】(実施例) 図99に示す反応で表される。

【0136】(実施例) 図100に示す反応で表される。

【0137】(実施例) 図101に示す反応で表される。

【0138】(実施例) 図102に示す反応で表される。

【0139】(実施例) 図103に示す反応で表される。

【0140】(実施例) 図104に示す反応で表される。

【0141】(実施例) 図105に示す反応で表される。

【0142】(実施例) 図106に示す反応で表される。

【0143】(実施例) 図107に示す反応で表される。

【0144】(実施例) 図108に示す反応で表される。

【0145】(実施例) 図109に示す反応で表される。

【0146】(実施例) 図110に示す反応で表される。

【0147】(実施例) 図111に示す反応で表される。

【0148】(実施例) 図112に示す反応で表される。

【0149】(実施例) 図113に示す反応で表される。

【0150】(実施例) 図114に示す反応で表される。

【0151】(実施例) 図115に示す反応で表される。

【0152】(実施例) 図116に示す反応で表される。

【0153】(実施例) 図117に示す反応で表される。

【0154】(実施例) 図118に示す反応で表される。

【0155】(実施例) 図119に示す反応で表される。

【0156】(実施例) 図120に示す反応で表される。

【0157】(実施例) 図121に示す反応で表される。

【0158】(実施例) 図122に示す反応で表される。

【0159】(実施例) 図123に示す反応で表される。

【0160】(実施例) 図124に示す反応で表される。

【0161】(実施例) 図125に示す反応で表される。

【0162】(実施例) 図126に示す反応で表される。

【0163】(実施例) 図127に示す反応で表される。

【0164】(実施例) 図128に示す反応で表される。

【0165】(実施例) 図129に示す反応で表される。

【0166】(実施例) 図130に示す反応で表される。

【0167】(実施例) 図131に示す反応で表される。

【0168】(実施例) 図132に示す反応で表される。

【0169】(実施例) 図133に示す反応で表される。

【0170】(実施例) 図134に示す反応で表される。

【0171】(実施例) 図135に示す反応で表される。

【0172】(実施例) 図136に示す反応で表される。

【0173】(実施例) 図137に示す反応で表される。

【0174】(実施例) 図138に示す反応で表される。

【0175】(実施例) 図139に示す反応で表される。

【0176】(実施例) 図140に示す反応で表される。

【0177】(実施例) 図141に示す反応で表される。

【0178】(実施例) 図142に示す反応で表される。

【0179】(実施例) 図143に示す反応で表される。

【0180】(実施例) 図144に示す反応で表される。

【0181】(実施例) 図145に示す反応で表される。

【0182】(実施例) 図146に示す反応で表される。

【0183】(実施例) 図147に示す反応で表される。

【0184】(実施例) 図148に示す反応で表される。

【0185】(実施例) 図149に示す反応で表される。

【0186】(実施例) 図150に示す反応で表される。

【0187】(実施例) 図151に示す反応で表される。

【0188】(実施例) 図152に示す反応で表される。

【0189】(実施例) 図153に示す反応で表される。

【0190】(実施例) 図154に示す反応で表される。

【0191】(実施例) 図155に示す反応で表される。

【0192】(実施例) 図156に示す反応で表される。

【0193】(実施例) 図157に示す反応で表される。

【0194】(実施例) 図158に示す反応で表される。

【0195】(実施例) 図159に示す反応で表される。

【0196】(実施例) 図160に示す反応で表される。

【0197】(実施例) 図161に示す反応で表される。

【0198】(実施例) 図162に示す反応で表される。

【0199】(実施例) 図163に示す反応で表される。

【0200】(実施例) 図164に示す反応で表される。

【0201】(実施例) 図165に示す反応で表される。

【0202】(実施例) 図166に示す反応で表される。

【0203】(実施例) 図167に示す反応で表される。

【0204】(実施例) 図168に示す反応で表される。

【0205】(実施例) 図169に示す反応で表される。

【0206】(実施例) 図170に示す反応で表される。

【0207】(実施例) 図171に示す反応で表される。

【0208】(実施例) 図172に示す反応で表される。

【0209】(実施例) 図173に示す反応で表される。

【0210】(実施例) 図174に示す反応で表される。

【0211】(実施例) 図175に示す反応で表される。

【0212】(実施例) 図176に示す反応で表される。

【0213】(実施例) 図177に示す反応で表される。

【0214】(実施例) 図178に示す反応で表される。

【0215】(実施例) 図179に示す反応で表される。

【0216】(実施例) 図180に示す反応で表される。

【0217】(実施例) 図181に示す反応で表される。

【0218】(実施例) 図182に示す反応で表される。

【0219】(実施例) 図183に示す反応で表される。

【0220】(実施例) 図184に示す反応で表される。

【0221】(実施例) 図185に示す反応で表される。

【0222】(実施例) 図186に示す反応で表される。

【0223】(実施例) 図187に示す反応で表される。

【0224】(実施例) 図188に示す反応で表される。

【0225】(実施例) 図189に示す反応で表される。

【0226】(実施例) 図190に示す反応で表される。

【0227】(実施例) 図191に示す反応で表される。

【0228】(実施例) 図192に示す反応で表される。

【0229】(実施例) 図193に示す反応で表される。

【0230】(実施例) 図194に示す反応で表される。

【0231】(実施例) 図195に示す反応で表される。

【0232】(実施例) 図196に示す反応で表される。

【0233】(実施例) 図197に示す反応で表される。

【0234】(実施例) 図198に示す反応で表される。

【0235】(実施例) 図199に示す反応で表される。

【0236】(実施例) 図200に示す反応で表される。

【0237】(実施例) 図201に示す反応で表される。

【0238】(実施例) 図202に示す反応で表される。

【0239】(実施例) 図203に示す反応で表される。

【0240】(実施例) 図204に示す反応で表される。

【0241】(実施例) 図205に示す反応で表される。

【0242】(実施例) 図206に示す反応で表される。

【0243】(実施例) 図207に示す反応で表される。

【0244】(実施例) 図208に示す反応で表される。

【0245】(実施例) 図209に示す反応で表される。

【0246】(実施例) 図210に示す反応で表される。

【0247】(実施例) 図211に示す反応で表される。

【0248】(実施例) 図212に示す反応で表される。

【0249】(実施例) 図213に示す反応で表される。

【0250】(実施例) 図214に示す反応で表される。

【0251】(実施例) 図215に示す反応で表される。

【0252】(実施例) 図216に示す反応で表される。

【0253】(実施例) 図217に示す反応で表される。

【0254】(実施例) 図218に示す反応で表される。

【0255】(実施例) 図219に示す反応で表される。

【0256】(実施例) 図220に示す反応で表される。

【0257】(実施例) 図221に示す反応で表される。

【0258】(実施例) 図222に示す反応で表される。

【0259】(実施例) 図223に示す反応で表される。

【0260】(実施例) 図224に示す反応で表される。

【0261】(実施例) 図225に示す反応で表される。

【0262】(実施例) 図226に示す反応で表される。

【0263】(実施例) 図227に示す反応で表される。

【0264】(実施例) 図228に示す反応で表される。

【0265】(実施例) 図229に示す反応で表される。

【0266】(実施例) 図230に示す反応で表される。

【0267】(実施例) 図231に示す反応で表される。

【0268】(実施例) 図232に示す反応で表される。

【0269】(実施例) 図233に示す反応で表される。

【0270】(実施例) 図234に示す反応で表される。

【0271】(実施例) 図235に示す反応で表される。

【0272】(実施例) 図236に示す反応で表される。

【0273】(実施例) 図237に示す反応で表される。

【0274】(実施例) 図238に示す反応で表される。

【0275】(実施例) 図239に示す反応で表される。

【0276】(実施例) 図240に示す反応で表される。

【0277】(実施例) 図241に示す反応で表される。

【0278】(実施例) 図242に示す反応で表される。

【0279】(実施例) 図243に示す反応で表される。

【0280】(実施例) 図244に示す反応で表される。

【0281】(実施例) 図245に示す反応で表される。

【0282】(実施例) 図246に示す反応で表される。

【0283】(実施例) 図247に示す反応で表される。

【0284】(実施例) 図248に示す反応で表される。

【0285】(実施例) 図249に示す反応で表される。

【0286】(実施例) 図250に示す反応で表される。

【0287】(実施例) 図251に示す反応で表される。

【0288】(実施例) 図252に示す反応で表される。

【0289】(実施例) 図253に示す反応で表される。

【0290】(実施例) 図254に示す反応で表される。

【0291】(実施例) 図255に示す反応で表される。

【0292】(実施例) 図256に示す反応で表される。

【0293】(実施例) 図257に示す反応で表される。

【0294】(実施例) 図258に示す反応で表される。

【0295】(実施例) 図259に示す反応で表される。

【0296】(実施例) 図260に示す反応で表される。

【0297】(実施例) 図261に示す反応で表される。

【0298】(実施例) 図262に示す反応で表される。

【0299】(実施例) 図263に示す反応で表される。

【03

